



TITLE:

a,a-Diphenylethane に関する研究  
(第三報). スルフォン化に就て

AUTHOR(S):

李, 漢英

---

CITATION:

李, 漢英. a,a-Diphenylethane に関する研究(第三報). スルフォン化に就て. 化学研究所講演集 1947, 14: 29-32

ISSUE DATE:

1947-03-10

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73770>

RIGHT:

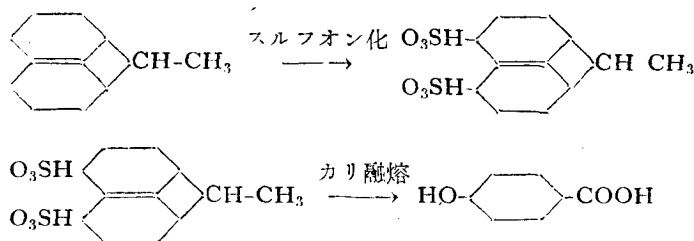
## $\alpha, \alpha$ -Diphenylethane に関する研究(第三報) スルホン化に就て

野 津 研 究 室

李 漢 英

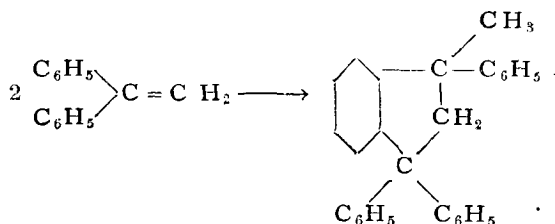
前報<sup>1)</sup>に於て  $\alpha, \alpha$ -Diphenylethane の熱分解及鹽化に就て述べた。本報は之のスルホン化に就ての實驗結果を報告する。Doer<sup>2)</sup>によれば、 $\alpha, \alpha$ -Diphenylmethane は過剰の發煙硫酸の作用で  $\alpha, \alpha$ -Diphenylmethane-disulfonic acid(4,4') を生ずる、エチルベンゼンは濃硫酸又はクロルスルホン酸のスルホン化を受けてエチルベンゼンスルホン酸(4)<sup>3)</sup>を生ずる。トルエンも發煙硫酸又濃硫酸にてトルエンスルホン酸(2)及トルエンスルホン酸(4)<sup>4)</sup>になる。何れも側鎖に變化なし、核がスルホン化を受ける。

$\alpha, \alpha$ -Diphenylethane は稀硫酸と加熱し、又は濃硫酸と常溫にて攪拌してもスルホン化されない。過剰の濃硫酸と湯浴上にて長時間加熱すると始めて全部溶けて酸性物質となる。之を炭酸加里にて中和すれば、加里鹽の細い針狀結晶を生ずる。加里融熔を行ふと多くのパラオキシ安息香酸及少量の4,4'-デオキシベンゾフェノンを得る。安息香酸を生じないことから考へれば、4,4'-ジスルホン酸が生成せられる。側鎖はスルホン化を受けてゐるか否かを決定するため Carino 法に従ひ、硫黄の定量を行つた。その結果硫黄は二原子しか入つてゐないので、側鎖にはスルホン化が起らないと推定される。又側鎖には酸化が起つてカルボニル基になるのではないかの疑問もあるため、ベンゾフェノンを  $\alpha, \alpha$ -Diphenylethane と同條件にてスルホン化を試みたが、全然反應が起らない。トルエンスルホン酸(2)は加里融熔によつてオルソ・クレゾールの外にサリチル酸<sup>5)</sup>をも生ずる。側鎖のアルキル基は加里融熔にてカルボニル基に酸化されることが分る。即ち  $\alpha, \alpha$ -Diphenylethane は  $\alpha, \alpha$ -Diphenylmethane と同様に4,4'-ジスルホン酸にスルホン化されるのである。



鹽化並に硝化に於ては著者は  $\alpha, \alpha$ -Diphenylethylene 及  $\alpha$ -Oxy- $\alpha, \alpha$ -diphenylethane が  $\alpha, \alpha$ -Diphenylethane と同様な生成體を與へることを認めた。スルホン化に於てもさうであるかどうかを見るため、之等に就てもスルホン化を行つた。 $\alpha, \alpha$ -Diphenylethylene を稀硫酸と加

温攪拌しては反應が起らない。濃硫酸（試料に對し 1 モルの割合）と常温にて攪拌すると約 50 % の收量で二量體 1,1,3-Triphenyl-3-methylhydrindene を生ずる。E. Bergmann 及 H. Weib の研究<sup>(6)</sup>と一致する：



$\alpha$ -Oxy- $\alpha, \alpha$ -diphenylethane も常温にて濃硫酸と處理すると、先づ脱水されて  $\alpha, \alpha$ -Diphenylethylene となり、更に重合して二量體になる。

以上で分る事は稀硫酸は稀硝酸のやうな酸化作用を有しないため、 $\alpha, \alpha$ -Diphenylethane に變化が起らない。濃硫酸も側鎖を酸化もせず、スルホン化もしない。ベンゼン核丈が容易く濃硫酸にスルホン化される。 $\alpha, \alpha$ -Diphenylethylene は硫酸によつて重合が起るため、エチレン結合の硫酸添加體を掴み得ない。

## 實 験

### I $\alpha, \alpha$ -Diphenylethane のスルホン化

- 1) 試料（沸點 130~133°, 11mm）10.0g, 硫酸（D.1.38）40.0g, 湯浴上 90° 加熱. 13.0 時間攪拌.

反應生成體を 30% 苛性加里にてアルカリ性にし、エーテルで抽出すれば、エーテル溶液から多量の油を得る。アルカリ溶液を鹽酸々性にしても酸性物質を生じない。油を蒸溜すると次のやうになる。沸點直に分量から推定すれば、全部は未反應の試料である。

溜分	沸點	分量g
1	130~135(12mm)	3.5
2	136~145   〃	3.0
3	>145   〃	0.5

- 2) 試料 10.0g, 硫酸（D1.84）33.0g, 常温にて 9.5 時間攪拌.

反應生成體を水にて薄めば、皆油となつて遊離する。減壓蒸溜すると 110~127°（10mm）間で溜出する。この場合も反應を認めない。

- 3) 試料 10.0g, 硫酸（D.1.84）50.0g, 湯浴上加温, 9 $\frac{1}{2}$  時間攪拌.

反應生成體を炭酸加里にて中和し、湯浴上で煮詰めれば、加里鹽が細い針狀結晶となつて析出する。之をアルカリ性で過マンガン加里を以て酸化して見たが變化がない。次に苛性加里と 250° 以下の温度で融熔した。生成體として融點 209° の鱗片狀結晶を得る。融點 211° のパラ-オキシ-安息香酸と混融すると融點は 209~210° になる。この外尙融點 205° 鹽化鐵にて紫色を呈す

るケトン物質少量を得る。4,4'-デオキシ-ベンゾフェノンであると思ふ。

- 4) 3)と同條件にて反應せしめ、生成液を炭酸加里にて中和し、析出した加里鹽を稀アルコールにて再結晶をすると細い針狀結晶となる。硫黃定量の結果は次のやうである。

硫黃定量：試料 0.1360g,  $\text{BaSO}_4$  0.1623g, S 16.4%

$(\text{KSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4$ としての計算値 S 15.3%

加里鹽は270°迄加熱しても融けず、アルコールに稍溶け、エーテルやベンゼンには溶け難い。水溶液から結晶したものは風乾の状態では2分で結晶水を含有する。

結晶水定量：試料 0.1992g, 減量0.0153g(150°にて乾燥),  $\text{H}_2\text{O}$  7.7%

$(\text{KSO}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4)_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ としての計算値  $\text{H}_2\text{O}$  7.7%

## II $\alpha, \alpha$ -Diphenylethyleneのスルフォン化

- 1) 試料 5cc, 硫酸 (D,1.38) 40cc, 湯浴上2.0時間加熱攪拌。

反應を認めない。

- 2) 試料 6.0g, 硫酸 (D,1.84) 4.0g (試料に對し1モルの割合), 常溫にて數時間攪拌。

反應生成體を水にて薄め、苛性アルカリにて中和して油とアルカリ溶液とに分けた。アルカリ溶液から酸性物質を生じない。油をベンゼンに溶して放置すれば、結晶を生ずる。ソックスレー装置でエーテルを以て抽出すれば、融點143°の白色結晶3.0gを得る。

$\alpha, \alpha$ -Diphenylethyleneの二量體1, 1, 3-Triphenyl-3-methyl hydrindeneと混融しても融點降下しない。

## III $\alpha$ -Oxy- $\alpha, \alpha$ -diphenylethaneのスルフォン化

- 1) 試料の合成

Klages<sup>7)</sup>の方法に倣つて合成した。マグネシウム5.0gを無水エーテル50ccに入れ、之に沃化メチル40.0gを攪拌し乍ら滴加すれば、直ちに發熱して Grignard 試薬を作る。更にベンゾフェノン11.0gをベンゼンに溶して滴加し、溫めて反應を終了せしめる。反應生成體を稀硫酸を含有する氷水に投入し、エーテルにて抽出すれば、融點79°の  $\alpha$ -Oxy- $\alpha, \alpha$ -diphenylethane を得る。收量は約50%である。エーテル溶液のエーテルを驅出して直ちに減壓蒸溜に附すれば、脱水反應が起つて沸點131~134°(11mm)の  $\alpha, \alpha$ -Diphenylethylene を生ずる。アセトフェノンとブロムベンゼンを使用して作れば、蒸溜する前に於ても脱水反應が起る。この場合  $\alpha, \alpha$ -Diphenylethylene の收量は65%である。

- 2) 試料 4.0g, 硫酸 (D,1.84)25.0g, 常溫にて3.5時間攪拌。

$\alpha, \alpha$ -Diphenylethylene と同様、1, 1, 3-Triphenyl-3-methyl-hydrindene しか得られない。

## IV ベンゾフェノンのスルフォン化

試料 2.0g, 硫酸(D,1.84)10.0g, 水浴上90°加熱, 3.0時間攪拌。

試料は硫酸に溶けてゐるが水にて薄めると油となつて遊離する。氷冷すると2.0gの結晶を生ずる。融點48°の未反應試料である。

要 約

- 1)  $\alpha, \alpha$ -Diphenylethane は濃硫酸にてスルホン化されて  $\alpha, \alpha$ -Diphenylethane-disulfonic acid(4, 4')を生ずる.
- 2)  $\alpha, \alpha$ -Diphenylethane-disulfonic acid (4, 4') は2分子の結晶水を有する加里鹽を作る. 加里鹽は加里融熔によつてパラオキシ安息香酸及少量の 4, 4'-ジオキシペンゾフェノンを生ずる.
- 3)  $\alpha, \alpha$ -Diphenylethylene 及  $\alpha$ -Oxy- $\alpha, \phi$ -diphenylethane は濃硫酸によつて 1, 1, 3-Triphenyl-3methyl hydrindene に重合する.

終りに臨み本研究に對し御懇切なる御指導を賜つた恩師野津所員に深く感謝する. 尙研究費用は文部省科學研究費に仰ぐ.

文 獻

- 1) 日化 : 62(昭和16), 562.
- 2) W. H. Doer ; Ber., 5(1872), 796.
- 3) L. Sempotowski : Ber., 22(1889), 2963.
- 4) Rul. Fit ig, W. Ramsay : Ann., 168(1873), 245.
- 5) L. Barth : Ann., 152(1869), 95.
- 6) E. Bergmann, H. Weitz : Ann., 480(1930), 49.
- 7) A. Klages : Ber., 35(1902), 2646.